

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 25 日 (25.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/078486 A1

- (51) 国際特許分類: G02B 5/30 (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000254
- (22) 国際出願日: 2005 年 1 月 12 日 (12.01.2005) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-037166 2004 年 2 月 13 日 (13.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 杉山 直樹 (SUGIYAMA, Naoki) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 牛野 卓浩 (USHINO, Takuhiro) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 橋口 裕一 (HASHIGUCHI, Yuichi) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 関口 正之 (SEKIGUCHI, Masayuki) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHASE DIFFERENCE FILM, POLARIZING PLATE, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT USING THEM

(54) 発明の名称: 位相差フィルム、偏光板、およびこれらを使用した液晶表示素子

(57) Abstract: [PROBLEMS] A phase difference film exhibiting good optical characteristics stably over a long term. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] The phase difference film contains (A) cyclic olefin based resin, and (B) inorganic particles exhibiting birefringence and shape anisotropy having a major axis and a minor axis where refractive index in the major axis direction is larger than the average refractive index in the direction intersecting the major axis direction perpendicularly, characterized in that the inorganic particles (B) are oriented and a difference in refractive index is present between the plane direction and the thickness direction of the film.

(57) 要約: 【課題】 良好な光学特性を長期にわたって安定して発現する位相差フィルムを提供する。【解決手段】 (A) 環状オレフィン系樹脂と、(B) 長径と短径を有する形状異方性を示し、長径方向の屈折率が長径方向と直交する方向の平均屈折率よりも大きく、複屈折性を有する無機粒子とを、含有する位相差フィルムであって、無機粒子 (B) が配向されて、フィルム平面方向とフィルム厚さ方向との間に屈折率の差を有することを特徴とする位相差フィルムを製造する。



WO 2005/078486 A1

明 細 書

位相差フィルム、偏光板、およびこれらを使用した液晶表示素子
技術分野

[0001] 本発明は、環状オレフィン系樹脂からなる透明フィルム中に、光学異方性を有する粒子を含有させ、延伸加工により当該粒子を配向させ位相差を発現させる位相差フィルム、この位相差フィルムを有する、偏光板、ならびにこれらを使用した液晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶表示装置(LCD)は、ノートブックパソコンやパソコン用モニター、カーナビゲーションシステムやTVモニターなどに広く使われるようになってきた。この液晶表示装置は、ブラウン管(CRT)と比較して視野角特性が劣ることが開発当初から指摘されており、従来から視野角特性の改良のために様々な検討がなされてきた。

[0003] 例えば、視野角特性の改良方法の一つに、ポリカーボネートや環状オレフィン系樹脂などの透明フィルムに一軸または二軸延伸加工等を施して得られる延伸フィルムを、位相差フィルムとして使用する方法がある。しかしながら、この方法では、例えばポリカーボネートからなる透明フィルムを使用した場合は、位相差の発現性は比較的大きいが、光弾性定数が大きいため、使用環境によって位相差が変化しやすく、位相差ムラが発生しやすい。一方、環状オレフィン系樹脂よりなる透明フィルムを使用した場合には位相差の発現性が小さく、大きな位相差を得ようとする位相差ムラが発生しやすい。

[0004] また、液晶表示装置の主流を占めるTN型LCDの視野角特性を改良するためには、電圧がon状態(黒表示)の時に、液晶セル内でハイブリッド配向したすべての液晶分子の角度依存性を補償する必要がある。このため、負の補償フィルムとなりうる円盤状の液晶性化合物をハイブリッド配向させた位相差フィルムや、棒状の液晶性化合物をハイブリッド配向させた位相差フィルムが提案されており、これらの位相差フィルムを使用することにより左右方向と上下方向の三方向の視野角特性を改良できることが知られている。

- [0005] しかしながら、これらの液晶性化合物を用いたフィルムは、液晶性化合物そのもの、または液晶性化合物が形成したハイブリッド配向の安定性の面から、長期間使用すると視野角特性が変化することがあった。
- [0006] また、最近TVモニターで主流となっているVA方式は、電圧がOFFの状態では液晶層が垂直配向することによって黒状態を表示するため、視野角度による位相差変化も大きい。
- [0007] そのため、種々の液晶タイプに適応し、長期間使用しても視野角特性などが良好に維持される、液晶表示装置用の光学補償フィルムが求められていた。
- [0008] 一方、針状粒子を含有する組成物から形成した反射防止膜が知られている(特許文献1および特許文献2)。この反射防止膜は帯電防止性、耐擦傷性および透明性を向上させたものであり、膜の複屈折性については何ら開示されていない。
- [0009] また、特許文献3には、透明な高分子樹脂と、複屈折性を有する無機物質とを含む光学樹脂材料が開示されており、無機物質として針状結晶性の鉱物が例示されている。しかしながら、この光学樹脂材料は、複屈折率を有する無機物質を、高分子樹脂の配向に由来する複屈折率を打ち消すように配向させた非複屈折性の光学材料である。
- [0010] 特許文献3には、複屈折性を有する無機物質の長径方向の屈折率と長径方向に直交する方向の屈折率との差により、膜平面方向と膜厚方向との間に屈折率の差を生じさせることについては、開示されていない。

特許文献1:特開平4-245202号公報

特許文献2:特開2002-355936号公報

特許文献3:特開平11-293116号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、良好な光学特性を長期にわたって安定して発現する位相差フィルム、偏光板、およびこれらを使用した液晶表示素子を提供することを課題としている。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明者は、上記問題点を解決すべく鋭意研究し、(A)環状オレフィン系樹脂と、

(B)形状異方性と複屈折性とを合わせもつ無機粒子とを含有するフィルムの無機粒子(B)を配向させることにより、得られたフィルムが優れた複屈折性を有することを見出し、発明を完成するに至った。

[0013] 本発明に係る位相差フィルムは、

(A)環状オレフィン系樹脂と、

(B)長径と短径を有する形状異方性を示し、長径方向の屈折率が長径方向と直交する方向の平均屈折率よりも大きく、複屈折性を有する無機粒子とを、含有する位相差フィルムであって、無機粒子(B)が配向されて、フィルム平面方向とフィルム厚さ方向との間に屈折率の差を有することを特徴とする。

[0014] 本発明に係る位相差フィルムは、フィルム面内の位相差(R0)が10〜1000nmであること、また、フィルム厚さ方向の位相差(Rth)が10〜1000nmであることが好ましい。

[0015] また、使用される無機粒子(B)は、結晶性を有し、平均長径が $2\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、無機粒子(B)は、結晶性を有し、長径(L)と短径(D)との比(L/D)が2以上であることを特徴とし、当該無機粒子(B)の長径方向が位相差フィルムの膜平面に実質的に平行に配置されることが好ましい。

[0016] また、本発明に係る位相差フィルムは延伸加工により製造されることが好ましい。さらに、本発明に係る位相差フィルムは、透明導電性膜を有していてもよい。

[0017] 本発明に係る偏光板は、保護フィルム(a)と偏光膜(b)と保護フィルム(c)とをこの順で積層して得られる偏光板であって、前記保護フィルム(a)および／または(c)が上記位相差フィルムであることを特徴としている。前記偏光板は透明導電性膜を有していてもよい。

[0018] 本発明に係る液晶表示素子は、上記位相差フィルム、または偏光板を有することを特徴としている。

発明の効果

[0019] 本発明に係る位相差フィルムならびに偏光板は、長期に渡り、安定して優れた複屈折性(位相差)および透明性を示すとともに良好な視野角特性を示す。

発明を実施するための最良の形態

[0020] 以下、本発明に係る位相差フィルム、偏光板、および液晶表示素子について、さらに詳細に説明する。

[0021] <位相差フィルム>

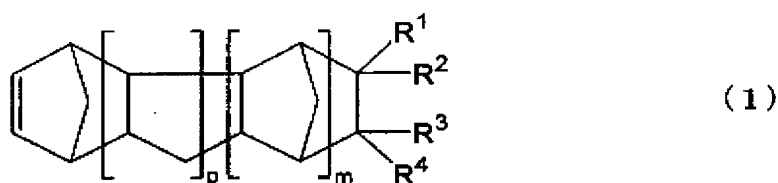
本発明に係る位相差フィルムは、(A)環状オレフィン系樹脂と、(B)形状異方性および屈折率異方性を有する特定の無機粒子とを含有する透明フィルムであって、無機粒子(B)が配向されている。上記位相差フィルムは、例えば、延伸加工することにより得ることができる。このように製造することにより、環状オレフィン系樹脂の分子が配向するとともに、無機粒子(B)も配向されて、フィルム平面方向とフィルム厚さ方向との間に屈折率の差を与えることができる。

[0022] (A)環状オレフィン系樹脂

本発明で用いられる(A)環状オレフィン系樹脂としては、下記のような(共)重合体が挙げられる。

- (1) 下記一般式(1)で表される多環式単量体の開環重合体。
- (2) 下記一般式(1)で表される多環式単量体と共重合性単量体との開環共重合体。
- (3) 上記(1)または(2)の開環(共)重合体の水素添加(共)重合体。
- (4) 上記(1)または(2)の開環(共)重合体をフリーデルクラフト反応により環化したのち、水素添加した(共)重合体。
- (5) 下記一般式(1)で表される多環式単量体と不飽和二重結合含有化合物との飽和共重合体。
- (6) 下記一般式(1)で表される多環式単量体、ビニル系環状炭化水素単量体およびシクロペンタジエン系単量体から選ばれる1種以上の単量体の付加型(共)重合体およびその水素添加(共)重合体。
- (7) 下記一般式(1)で表される多環式単量体とアクリレートとの交互共重合体。

[0023] [化1]



[0024] (式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1〜30の炭化水素基、またはその他の1価の有機基であり、それぞれ同一または異なっているもよい。 R^1 および R^2 または R^3 および R^4 は、一体化して2価の炭化水素基を形成しても良く、 R^1 または R^2 と R^3 または R^4 とは互いに結合して、単環または多環構造を形成してもよい。 m は0または正の整数であり、 p は0または正の整数である。)

〔開環(共)重合体〕

(多環式単量体)

上記多環式単量体の具体例としては、次のような化合物が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、

トリシクロ[4. 3. 0. $1^{2,5}$]-8-デセン、トリシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5}$]-3-ウンデセン、テトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$]-3-ドデセン、ペンタシクロ[6. 5. 1. $1^{3,6} \cdot 0^{2,7} \cdot 0^{9,13}$]-4-ペンタデセン、

5-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、

5-エチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、

5-メトキシカルボニルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-メトキシカルボニルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、

5-シアノビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、

8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$]-3-ドデセン、8-エトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$]-3-ドデセン、8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$]-3-ドデセン、8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$]-3-ドデセン、

8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
8-メチル-8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
8-メチル-8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
8-メチル-8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
5-エチリデンビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、
8-エチリデンテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
5-フェニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、
8-フェニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
5-フルオロビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、
5-フルオロメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、
5-トリフルオロメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、
5-ペンタフルオロエチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、
5, 5-ジフルオロビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、
5, 6-ジフルオロビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、
5, 5-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、
5, 6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、
5-メチル-5-トリフルオロメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、
5, 5, 6-トリフルオロビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、
5, 5, 6-トリス(フルオロメチル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、
5, 5, 6, 6-テトラフルオロビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、
5, 5, 6, 6-テトラキス(トリフルオロメチル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、
5, 5-ジフルオロ-6, 6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、
5, 6-ジフルオロ-5, 6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、
5, 5, 6-トリフルオロ-5-トリフルオロメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、

5-フルオロ-5-ペンタフルオロエチル-6, 6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、
5, 6-ジフルオロ-5-ヘプタフルオロ-iso-プロピル-6-トリフルオロメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、
5-クロロ-5, 6, 6-トリフルオロビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、
5, 6-ジクロロ-5, 6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、
5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメトキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、
5, 5, 6-トリフルオロ-6-ヘプタフルオロプロポキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、
8-フルオロテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
8-フルオロメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
8-ジフルオロメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
8-トリフルオロメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
8-ペンタフルオロエチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
8, 8-ジフルオロテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
8, 9-ジフルオロテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
8, 8-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
8, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
8-メチル-8-トリフルオロメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
8, 8, 9-トリフルオロテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
8, 8, 9-トリス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
8, 8, 9, 9-テトラフルオロテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
8, 8, 9, 9-テトラキス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
8, 8-ジフルオロ-9, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
8, 9-ジフルオロ-8, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、

8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
 8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメトキシテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
 8, 8, 9-トリフルオロ-9-ペンタフルオロプロポキシテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
 8-フルオロ-8-ペンタフルオロエチル-9, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
 8, 9-ジフルオロ-8-ヘプタフルオロiso-プロピル-9-トリフルオロメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
 8-クロロ-8, 9, 9-トリフルオロテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
 8, 9-ジクロロ-8, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
 8-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
 8-メチル-8-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン
 などを挙げることができる。

[0025] これらは、1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0026] 上記多環式単量体のうち、好ましいものは、上記一般式(1)中、R¹およびR³が水素原子または炭素数1〜10、さらに好ましくは1〜4、特に好ましくは1〜2の炭化水素基である。R²およびR⁴は水素原子または一価の有機基であって、R²およびR⁴の少なくとも一つは水素原子または炭化水素基以外の極性基を示し、mは0〜3の整数、pは0〜3の整数であり、より好ましくはm+p=0〜4、さらに好ましくは0〜2、特に好ましくはm=1、p=0であるものである。m=1、p=0である前記多環式単量体は、得られる環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度が高く、かつ機械的強度も優れたものとなる点で好ましい。

[0027] 上記多環式単量体の極性基としては、カルボキシル基、水酸基、アルコキシカルボ

ニル基、アリロキシカルボニル基、アミノ基、アミド基、シアノ基などが挙げられ、これらの極性基はメチレン基などの連結基を介して結合していてもよい。また、カルボニル基、エーテル基、シリルエーテル基、チオエーテル基、イミノ基など極性を有する2価の有機基が連結基となって結合している炭化水素基なども極性基として挙げられる。これらの中では、カルボキシル基、水酸基、アルコキシカルボニル基またはアリロキシカルボニル基が好ましく、特にアルコキシカルボニル基またはアリロキシカルボニル基が好ましい。

[0028] さらに、 R^2 および R^4 の少なくとも1つが、化学式 $-(CH_2)_nCOOR$ で表される極性基である単量体は、得られる環状オレフィン系樹脂が、高いガラス転移温度、低い吸湿性、および各種材料との優れた密着性、を有するものとなる点で好ましい。上記化学式において、Rは炭化水素基であり、その炭素原子数は、好ましくは1〜12、さらに好ましくは1〜4、特に好ましくは1〜2である。また、これら炭化水素基の中でもアルキル基が好ましい。また、上記化学式において、nは通常0〜5であるが、nの値が小さいものほど、得られる環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度が高くなるので好ましく、さらにnが0である前記多環式単量体はその合成が容易である点で好ましい。

[0029] また、上記一般式(1)において R^1 または R^3 がアルキル基であることが好ましい。これらの中でも、炭素数1〜4のアルキル基がより好ましく、炭素数1〜2のアルキル基がさらに好ましく、メチル基であることが特に好ましい。また、このアルキル基が、上記化学式 $-(CH_2)_nCOOR$ で表される極性基が結合した炭素原子と同一の炭素原子に結合されていることが、得られる環状オレフィン系樹脂の吸湿性を低くできる点で特に好ましい。

[0030] (共重合性単量体)

共重合性単量体の具体例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、ジシクロペンタジエンなどのシクロオレフィンを挙げることができる。シクロオレフィンの炭素数としては、4〜20が好ましく、さらに好ましくは5〜12である。これらは、1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0031] 前記多環式単量体と共重合性単量体との好ましい割合(多環式単量体／共重合性単量体)は、重量比で100／0〜50／50であり、さらに好ましくは100／0〜60／

40である。

[0032] (開環重合用触媒)

本発明において、(1)前記多環式単量体の開環重合体、および(2)前記多環式単量体と共重合性単量体との開環共重合体を得るための開環重合反応は、メタセシス触媒の存在下で行われる。

[0033] このメタセシス触媒は、

(a) W、MoおよびReを有する化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物(以下、化合物(a)という)と、

(b) デミングの周期律表IA族元素(例えばLi、Na、Kなど)、IIA族元素(例えば、Mg、Caなど)、IIB族元素(例えば、Zn、Cd、Hgなど)、IIIA族元素(例えば、B、Alなど)、IVA族元素(例えば、Si、Sn、Pbなど)、またはIVB族元素(例えば、Ti、Zrなど)を有する化合物であって、この元素と炭素との結合またはこの元素と水素との結合を少なくとも1つ有する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(以下、化合物(b)という)との組み合わせからなる触媒である。また、触媒の活性を高めるために、後述の添加剤(c)をさらに添加したものであってもよい。

[0034] 化合物(a)としては、 WCl_6 、 $MoCl_6$ 、 $ReOCl_3$ などの特開平1-132626号公報第8頁左下欄第6行ー第8頁右上欄第17行に記載の化合物を挙げることができる。

[0035] 化合物(b)としては、 $n-C_4H_9Li$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl_{1.5}$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl_2$ 、メチルアルモキサン、LiHなどの特開平1-132626号公報第8頁右上欄第18行ー第8頁右下欄第3行に記載の化合物を挙げることができる。

[0036] 添加剤(c)成分としては、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類などが好適に用いることができ、また特開平1-132626号公報第8頁右下欄第16行ー第9頁左上欄第17行に示される化合物を使用することもできる。

[0037] メタセシス触媒の使用量は、上記化合物(a)と前記多環式単量体とのモル比(化合物:多環式単量体)が、通常1:500ー1:50,000、好ましくは1:1,000ー1:10,000となる量が好ましい。

[0038] 化合物(a)と化合物(b)との割合(化合物(a):化合物(b))は、金属原子比で1:1ー1:50、好ましくは1:2ー1:30が望ましい。

[0039] 化合物(a)と化合物(c)との割合(化合物(c):化合物(a))は、モル比で0.005:1〜15:1、好ましくは0.05:1〜7:1が望ましい。

[0040] (重合反応用溶媒)

開環重合反応において用いられる溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類;シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどのシクロアルカン類;ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素;クロロブタン、ブromoヘキサン、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジブromid、クロロホルム、テトラクロロエチレンなどのハロゲン化アルカン;クロロベンゼンなどのハロゲン化アリール化合物;酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸iso-ブチル、プロピオン酸メチル、ジメトキシエタンなどの飽和カルボン酸エステル類;ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類などを挙げることができる。これらは単独で、または2種以上を混合して用いることができる。これらのうち、芳香族炭化水素が好ましい。このような溶媒は、分子量調節剤溶液を構成する溶媒、前記多環式単量体および／またはメタセシス触媒を溶解するための溶媒として用いられる。

[0041] 溶媒の使用量は、溶媒と前記多環式単量体との重量比(溶媒:多環式単量体)が、通常1:1〜10:1、好ましくは1:1〜5:1となる量が望ましい。

[0042] (分子量調節剤)

得られる開環(共)重合体の分子量は、重合温度、触媒の種類、溶媒の種類によって調節することも可能であるが、分子量調節剤を反応系に共存させることによっても調節することができる。

[0043] 好適な分子量調節剤としては、例えば、エチレン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどの α -オレフィン類およびスチレンを挙げることができ、これらのうち、1-ブテン、1-ヘキセンが特に好ましい。これらの分子量調節剤は単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

[0044] 分子量調節剤の使用量は、開環重合反応に供される前記多環式単量体1モルに対して、通常0.005〜0.6モル、好ましくは0.02〜0.5モルである。

[0045] (不飽和炭化水素系ポリマー)

前記開環共重合体は、後述する開環共重合反応において、前記多環式単量体と共重合性単量体とを開環重合させて得ることができるが、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどの共役ジエン化合物、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-非共役ジエン共重合体、ポリノルボルネンなど、主鎖に炭素-炭素間二重結合を2つ以上含む不飽和炭化水素系ポリマーなどの存在下で多環式単量体を開環重合させてもよい。

[0046] (開環(共)重合反応)

前記開環共重合体の製造方法は、環状オレフィンについての公知の開環重合反応を用いることができ、前記多環式単量体と共重合性単量体とを、前記開環重合用触媒や重合反应用溶媒、必要に応じて前記分子量調節剤の存在下で、開環重合させることによって製造することができる。

[0047] [水素添加(共)重合体]

上記の方法で得られる開環(共)重合体は、そのまま使用してもよいが、これに水素添加した水素添加(共)重合体として使用してもよい。この水素添加(共)重合体は耐衝撃性の大きい樹脂の原料として有用である。

[0048] 水素添加反応は、通常の方法、すなわち開環(共)重合体の溶液に水素添加触媒を添加し、これに常圧-300気圧、好ましくは3-200気圧の水素ガスを0-200℃、好ましくは20-180℃で作用させることによって行うことができる。

[0049] このように、水素添加することにより、得られる水素添加(共)重合体は、優れた熱安定性を有するものとなり、成形加工時や製品として使用する時の加熱によっても、その特性が低下することはない。

[0050] 水素添加(共)重合体の水素添加率は、500MHz、¹H-NMRで測定した値が通常50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上、特に好ましくは98%以上、最も好ましくは99%以上である。水素添加率が高いほど、熱や光に対する安定性が優れたものとなり、位相差素子の基材として使用した場合に長期にわたって安定した特性を得ることができる。

[0051] なお、環状オレフィン系樹脂として使用される水素添加(共)重合体は、この水素添加(共)重合体中に含まれるゲル含有量が5重量%以下であることが好ましく、特に1

重量%以下であることが好ましい。

(水素添加触媒)

水素添加触媒としては、通常のオレフィン性化合物の水素添加反応に用いられるものを使用することができる。この水素添加触媒としては、不均一系触媒および均一系触媒が挙げられる。

[0052] 不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属触媒物質を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒を挙げることができる。均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケル／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト／*n*-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド／ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロヒドロカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムなどを挙げることができる。触媒の形態は、粉末でも粒状でもよい。

[0053] これらの水素添加触媒は、開環(共)重合体と水素添加触媒との重量比(開環(共)重合体:水素添加触媒)が、 $1:1 \times 10^{-6}$ 〜 $1:2$ となる割合で使用される。

(フリーデルクラフト反応による環化)

水素添加(共)重合体としては、上述のように上記開環(共)重合体に水素添加したものを使用してもよいが、上記開環(共)重合体をフリーデルクラフト反応により環化したのち、水素添加した(共)重合体を使用することもできる。

[0054] 上記開環(共)重合体をフリーデルクラフト反応により環化する方法は特に限定されるものではないが、特開昭50-154399号公報に記載の酸性化合物を用いた公知の方法が採用できる。酸性化合物としては、具体的には、 AlCl_3 、 BF_3 、 FeCl_3 、 Al_2O_3 、 HCl 、 CH_3COOH 、ゼオライト、活性白土、などのルイス酸、ブレンステッド酸が用いられる。環化された開環(共)重合体は、上記開環(共)重合体の水素添加反応と同様の方法により水素添加できる。

[0055] [飽和共重合体]

前記環状オレフィン系樹脂として、前記多環式単量体と不飽和二重結合含有化合

物との飽和共重合体も使用できる。この飽和共重合体は、触媒を用いて通常の付加重合反応により得ることができる。

[0056] (不飽和二重結合含有化合物)

不飽和二重結合含有化合物としては、炭素原子数が2〜12の化合物であることが好ましく、2〜8の化合物がさらに好ましい。この不飽和二重結合含有化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテンなどのオレフィン系化合物を挙げることができる。

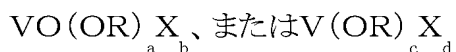
[0057] 前記多環式単量体と不飽和二重結合含有化合物との好ましい重量比(前記多環式単量体／不飽和二重結合含有化合物)は、90／10〜40／60であり、さらに好ましくは85／15〜50／50である。

[0058] (付加重合触媒)

付加重合触媒としては、チタン化合物、ジルコニウム化合物およびバナジウム化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物と、助触媒としての有機アルミニウム化合物とが用いられる。

[0059] チタン化合物としては、四塩化チタン、三塩化チタンなどを挙げることができ、ジルコニウム化合物としてはビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなどを挙げることができる。

[0060] バナジウム化合物としては、下記式



(式中、Rは炭化水素基、Xはハロゲン原子であって、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq (a + b) \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq (c + d) \leq 4$ である。)

で表されるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物が用いられる。

[0061] 上記電子供与体としては、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物、アルコキシシランなどの含酸素電子供与体；アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアナートなどの含窒素電子供与体などが挙げられる。

[0062] 助触媒として、アルミニウム-炭素結合あるいはアルミニウム-水素結合を少なくとも1つ含有する化合物から選ばれた少なくとも1種の有機アルミニウム化合物が用いら

れる。

[0063] 付加重合反応において、例えば触媒としてバナジウム化合物を用いる場合、バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物の比率は、バナジウム原子に対するアルミニウム原子の比 (Al/V) が2以上であり、好ましくは2〜50、特に好ましくは3〜20が望ましい。

[0064] (重合反応用溶媒および分子量調節方法)

付加重合反応に使用される重合反応用溶媒は、開環重合反応に用いられる溶媒と同じものを使用することができる。また、得られる飽和共重合体の分子量の調節は、通常、水素を用いて行われる。

[0065] [付加型(共)重合体およびその水素添加(共)重合体]

前記環状オレフィン系樹脂として、前記多環式単量体、ビニル系環状炭化水素単量体およびシクロペンタジエン系単量体から選ばれる1種以上の単量体の付加型(共)重合体およびその水素添加(共)重合体も使用できる。

[0066] (ビニル系環状炭化水素単量体)

ビニル系環状炭化水素単量体としては、例えば、4-ビニルシクロペンテン、2-メチル-4-イソプロペニルシクロペンテンなどのビニルシクロペンテン系単量体; 4-ビニルシクロペンタン、4-イソプロペニルシクロペンタンなどのビニルシクロペンタン系単量体などのビニル化5員環炭化水素系単量体; 4-ビニルシクロヘキセン、4-イソプロペニルシクロヘキセン、1-メチル-4-イソプロペニルシクロヘキセン、2-メチル-4-ビニルシクロヘキセン、2-メチル-4-イソプロペニルシクロヘキセンなどのビニルシクロヘキセン系単量体; 4-ビニルシクロヘキサン、2-メチル-4-イソプロペニルシクロヘキサンなどのビニルシクロヘキサン系単量体; スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、4-フェニルスチレン、p-メトキシスチレンなどのスチレン系単量体; d-テルペン、1-テルペン、ジテルペン、d-リモネン、1-リモネン、ジペンテンなどのテルペン系単量体; 4-ビニルシクロヘプテン、4-イソプロペニルシクロヘプテンなどのビニルシクロヘプテン系単量体; 4-ビニルシクロヘプタン、4-イソプロペニルシクロヘプタンなどのビニルシクロヘプタン系単量体などが挙げられる。これらのうち、スチ

レン、 α -メチルスチレンが好ましい。これらは、1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0067] (シクロペンタジエン系単量体)

シクロペンタジエン系単量体としては、例えばシクロペンタジエン、1-メチルシクロペンタジエン、2-メチルシクロペンタジエン、2-エチルシクロペンタジエン、5-メチルシクロペンタジエン、5, 5-メチルシクロペンタジエンなどが挙げられる。これらのうち、シクロペンタジエンが好ましい。これらは、1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0068] (付加重合反応および水素添加反応)

前記多環式単量体、ビニル系環状炭化水素単量体およびシクロペンタジエン系単量体から選ばれる1種以上の単量体の付加重合反応は、上述した飽和共重合体における付加重合反応と同様の方法により実施することができる。また、この付加型(共)重合体の水素添加(共)重合体は、上述した開環(共)重合体の水素添加(共)重合体と同様の水添方法により得ることができる。

[0069] [交互共重合体]

環状オレフィン系樹脂として、前記多環式単量体とアクリレートとの交互共重合体も使用できる。ここで、「交互共重合体」とは、前記多環式単量体に由来する構造単位が必ずアクリレートに由来する構造単位に隣接する構造を有する共重合体であること、を意味する。ただし、アクリレート由来の構造単位同士が隣接する構造を否定するものではない。すなわち、アクリレート由来の構造単位同士は隣接してもよいが、前記多環式単量体に由来する構造単位同士は隣接しない構造を有する共重合体を意味する。

[0070] (アクリレート)

アクリレートとしては、例えば、メチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート等の炭素原子数1〜20の直鎖状、分岐状または環状アルキルアクリレート;グリシジルアクリレート、2-テトラヒドロフルフリルアクリレート等の炭素原子数2〜20の複素環基含有アクリレート;ベンジルアクリレート等の炭素原子数6〜20の芳香族環基含有アクリレート;イソボロニルアクリレート、ジシクロペンタニルア

クリレート等炭素数7〜30の多環構造を有するアクリレートが挙げられる。

[0071] (交互共重合体の重合方法)

前記多環式単量体とアクリレートとの交互共重合体は、ルイス酸存在下、前記多環式単量体とアクリレートとの合計量100モルに対して、通常、前記多環式単量体が30〜70モル、アクリレートが70〜30モルの割合で、好ましくは前記多環式単量体が40〜60モル、アクリレートが60〜40モル割合で、特に好ましくは前記多環式単量体が45〜55モル、アクリレートが55〜45モルの割合でラジカル重合することによって得ることができる。

[0072] ルイス酸の量は、アクリレート100モルに対して0.001〜1モルとなる量である。また、フリーラジカルを発生する公知の有機過酸化物または公知のアゾビス系ラジカル重合開始剤を用いることができる。重合反応温度は、通常、−20℃〜80℃、好ましくは5℃〜60℃である。また、重合反应用溶媒には、開環重合反応に用いられる溶媒と同じものを使用することができる。

[0073] 本発明に用いられる環状オレフィン系樹脂は、固有粘度 $[\eta]_{inh}$ が0.2〜5dl/g、さらに好ましくは0.3〜3dl/g、特に好ましくは0.4〜1.5dl/gであり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)が好ましくは8,000〜100,000、さらに好ましくは10,000〜80,000、特に好ましくは12,000〜50,000であり、重量平均分子量(Mw)が好ましくは20,000〜300,000、さらに好ましくは30,000〜250,000、特に好ましくは40,000〜200,000である。固有粘度 $[\eta]_{inh}$ 、数平均分子量および重量平均分子量が上記範囲にあると、環状オレフィン系樹脂の耐熱性、耐水性、耐薬品性、機械的特性と、この環状オレフィン系樹脂のフィルムを位相差素子の基材として使用したときの透過光の位相差の安定性とのバランスが良好となる。

[0074] 前記環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度(Tg)は、通常100℃以上、好ましくは120〜350℃、さらに好ましくは130〜250℃、特に好ましくは140〜200℃である。Tgが上記下限未満の場合は、光源やその他の隣接部品からの熱により、得られる位相差素子の光学特性の変化が大きくなることがある。また、Tgが上記上限を超えると、この環状オレフィン系樹脂からなる基材を、延伸加工など、Tg付近の温度まで加熱

して加工する場合に樹脂が熱劣化する可能性が高くなる。

[0075] 前記環状オレフィン系樹脂の23℃における飽和吸水率は、好ましくは0.05〜2重量%、さらに好ましくは0.1〜1重量%である。飽和吸水率がこの範囲内にあると、環状オレフィン系樹脂フィルムに均一な光学特性を付与することができ、また、環状オレフィン系樹脂フィルムと位相差膜との密着性が優れ、使用途中で剥離などが発生せず、さらに、酸化防止剤などとの相溶性にも優れ、酸化防止剤などを多量に添加することも可能となる。飽和吸水率が上記下限未満であると、位相差膜や他の透明支持体との密着性が乏しくなり、剥離を生じやすくなることがある。また、上記上限を超えると、環状オレフィン系樹脂フィルムが吸水して寸法変化を起こしやすくなる。なお、上記の飽和吸水率はASTM D570に従い、23℃の水中で1週間浸漬して増加重量を測定することにより得られる値である。

[0076] 前記環状オレフィン系樹脂としては、その光弾性係数(C_p)が $0 \sim 100 (\times 10^{-12} \text{Pa}^{-1})$ であり、かつ応力光学係数(C_R)が $1,500 \sim 4,000 (\times 10^{-12} \text{Pa}^{-1})$ を満たすものが好適に使用できる。ここで、光弾性係数(C_p)および応力光学係数(C_R)は、種々の文献(Polymer Journal, Vol.27, No.9, pp 943-950(1995); 日本レオロジー学会誌, Vol.19, No.2, pp 93-97(1991); 光弾性実験法, 日刊工業新聞社, 昭和50年第7版)に記載されており公知の事実であり、前者はポリマーがガラス状態での応力による位相差の発生程度を表すのに対し、後者は流動状態での応力による位相差の発生程度を表す。

[0077] 光弾性係数(C_p)が大きいことは、ポリマーをガラス状態で使用した場合に外的因子または自らの凍結した歪みに由来する応力などが原因で敏感に位相差を発生しやすくなってしまうことを意味する。例えば、温度変化や湿度変化などに伴う材料の収縮により発生する微小な応力によって、不必要な位相差を発生しやすいことを意味する。このことから、光弾性係数(C_p)はできるだけ小さい方がよい。

[0078] 一方、応力光学係数(C_R)が大きいことは、環状オレフィン系樹脂フィルムに位相差の発現性を付与する際に少ない延伸倍率で所望の位相差を得られるようになったり、大きな位相差を付与しうるフィルムを得やすくなることを意味する。また、応力光学係数(C_R)が大きいと、同じ位相差が必要な場合でも、応力光学係数(C_R)が小さいも

のと比べてフィルムを薄肉化できるという大きなメリットがある。

- [0079] 以上のような見地から、光弾性係数(C_p)は、好ましくは $0\sim 100(\times 10^{-12}\text{Pa}^{-1})$ 、より好ましくは $0\sim 80(\times 10^{-12}\text{Pa}^{-1})$ 、さらに好ましくは $0\sim 50(\times 10^{-12}\text{Pa}^{-1})$ 、特に好ましくは $0\sim 30(\times 10^{-12}\text{Pa}^{-1})$ 、最も好ましくは $0\sim 20(\times 10^{-12}\text{Pa}^{-1})$ である。光弾性係数(C_p)が上記上限を超えると、位相差素子の基材として用いた場合に、位相差膜形成時に発生する応力や、位相差素子使用時の環境変化などによって発生する環状オレフィン系樹脂フィルムの複屈折性の変化のため、位相差素子として使用した時に透過光量が低下してしまうことがある。
- [0080] 前記環状オレフィン系樹脂の水蒸気透過度は、 40°C 、 $90\%\text{RH}$ の条件下で $25\mu\text{m}$ 厚のフィルムを形成したとき、通常 $1\sim 400\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}$ であり、好ましくは $5\sim 350\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}$ であり、さらに好ましくは $10\sim 300\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}$ である。水蒸気透過度が上記範囲にあると、位相差素子の基材として使用した場合の粘着剤や接着剤の含有水分による特性変化や、位相差素子が使用される環境の湿度による特性変化を低減・回避することができる。
- [0081] 本発明に使用される環状オレフィン系樹脂は、上述した(1)～(7)の(共)重合体のうちの少なくとも1種の(共)重合体により構成されるが、これに公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤などを添加してさらに安定化することができる。また、加工性を向上させるために、滑剤などの従来の樹脂加工において用いられる添加剤を添加することもできる。
- [0082] 酸化防止剤としては、例えば2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2'-ジオキシ-3, 3'-ジ-*t*-ブチル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンが挙げられる。紫外線吸収剤としては、例えば2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなどが挙げられる。
- [0083] また、本発明に使用される環状オレフィン系樹脂は、上述した(1)～(7)のいずれかの(共)重合体を単独で使用してもよいが、(1)～(7)の(共)重合体から選択される2種類以上の(共)重合体をブレンドして使用してもよい。ブレンドは押出機などを用いてペレットの状態で混合する手法、溶液の状態で混合する手法などによって行うこ

とができる。

[0084] (B)無機粒子:

本発明に用いられる無機粒子は、長径と短径とを有するという形状異方性を示し、長径方向の屈折率が長径方向と直交する方向の平均屈折率よりも大きく、複屈折性を有する無機粒子(以下、「無機粒子(B)」という。)である。ここで、長径とは無機粒子(B)の最も長い径(以下、「a軸」ともいう)を意味し、短径とはa軸に垂直な軸のうち最も短い径(以下、「b軸」ともいう)を意味する。また、本明細書において、a軸とb軸の両軸に垂直な軸を「c軸」と定義する。

[0085] 無機粒子(B)は、a軸の長さ(長径: L_a)とb軸の長さ(短径: D_b)との比(「アスペクト比」という)(L_a/D_b)が、通常2.0以上、好ましくは5.0〜10000、特に好ましくは10.0〜1000である。また、c軸の長さ(D_c)とb軸の長さ(D_b)との比(D_c/D_b)は、通常1.0〜1.5、好ましくは1.0〜1.3である。アスペクト比(L_a/D_b)が上記範囲にあると、位相差フィルムを延伸加工によって形成する際に、無機粒子(B)の長径方向が膜平面に平行になるように無機粒子(B)を容易に配置させることができ、位相差フィルムの複屈折性を容易に制御することができる。アスペクト比(L_a/D_b)が2.0未満であると、無機粒子(B)はフィルム内で任意の方向に配置されることがあり、結果として形成されたフィルムが複屈折性(位相差)を有しないか、有しても小さな値になることがある。このため、特に、針状の無機粒子が好適に使用される。

[0086] 無機粒子(B)の平均長径は、透明性を有する位相差フィルムを形成できれば特に制限されないが、通常 $2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下である。ここで、平均長径とは、透過型電子顕微鏡観察により測定した粒子の長径の数平均値($n=100$)である。平均長径が上記上限を超えると、位相差フィルムの透明性が劣り、また延伸加工により無機粒子を配向させる際に無機粒子が上手く配向せず、位相差が発生しにくくなることがある。

[0087] また、無機粒子(B)は、平均長径が上記範囲にあれば、長径が $10\mu\text{m}$ 以上の粒子が含まれていてもよいが、長径が $10\mu\text{m}$ 以上の粒子は、好ましくは10重量%未満、より好ましくは5重量%未満、特に好ましくは1重量%未満、最も好ましくは0.1重量%未満である。長径が $10\mu\text{m}$ 以上の粒子の含有率が上記範囲にあると、光透過率

を増大させることができるとともに、得られる位相差フィルムのフィルム面平行方向の屈折率と膜厚方向の屈折率との差も制御しやすくなる。

[0088] 無機粒子(B)は、a軸方向(長径方向)の屈折率が、長径方向と直交する方向の平均屈折率よりも大きい複屈折性を有する粒子である。a軸方向(長径方向)の屈折率(n_a)と、a軸と直交する方向の屈折率の平均値(n_r)との差($\Delta n_p = n_a - n_r$)は、得られる位相差フィルムの位相差が後述するような範囲となるものであれば特に限定されないが、通常0.010以上、好ましくは0.050以上、より好ましくは0.100以上、特に好ましくは0.200以上である。この Δn_p が上記範囲にあると、位相差フィルムのフィルム面内ならびに厚さ方向の位相差を容易に調整することができる。

[0089] また、無機粒子(B)のa軸方向(長径方向)の屈折率とa軸と直交する方向の屈折率との平均値、すなわち、粒子全体の平均屈折率は、通常3未満、好ましくは2.5以下、より好ましくは2.0以下である。粒子全体の平均屈折率が上記範囲にあると、形成された位相差膜における光の散乱を抑制することができる。

[0090] このような形状異方性と複屈折性を合わせもつ無機粒子(B)としては、粒子を形成した場合に長径方向の屈折率が長径方向と直交する方向の屈折率よりも大きくなる無機化合物を主成分とする粒子であれば良く、その成分は、具体的には、

Ag_2S 、 $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 、 KAlSi_3O_8 、 $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ 、 $(\text{Na,Ca})(\text{Fe}^{3+},\text{Fe}^{2+},\text{Mg,Al})\text{Si}_2\text{O}_6$ 、 $\text{NaFe}^{2+}_2\text{TiO}(\text{SiO}_2)_3$ 、 MnS 、 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (An0-An10)、 $(\text{Ca,Ce})(\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+})\text{AlO}(\text{SiO}_4)_2(\text{SiO}_2)(\text{OH})$ 、 $\text{FeAlSi}_3\text{O}_{12}$ 、 PbTe 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 、 Ag-Hg 、 LiAlFPO_4 、 SiO_2 、 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 、 AlSiO_5 、 $\text{Ab}_{70}\text{An}_{30}$ - $\text{Ab}_{50}\text{An}_{50}$ 、 $\text{CaFeSi}_3\text{O}_{12}$ 、 PbSO_4 、 CaSO_4 、 $\text{cafe}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{AsO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaAlSi}_2\text{O}_8$ (An90-An100)、 $(\text{K,Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ 、 $(\text{Mg,Fe})\text{Si}_7\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 、 $\text{MgSi}_5\text{O}_{14}(\text{OH})_4$ 、 Sb 、 $\text{CuSO}_4(\text{OH})_4$ 、 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_4(\text{F,Cl,OH})$ 、 $\text{KCa}(\text{SiO}_4)_4\text{F} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCO_3 、 $\text{NaFe}^{2+}_4\text{Fe}^{3+}_8\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 、 Ag_2S 、 FeAsS 、 $(\text{K,Na})_3(\text{Fe,Mn})_7(\text{Ti,Zr})_2\text{Si}_8(\text{O,OH})_{31}$ 、 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 、 $(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ 、 $(\text{Zn,Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10-12\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{Ca,Fe,Mn})_3\text{AlBSi}_4\text{O}_{15}(\text{OH})$ 、 $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 、

[0091] BaSO_4 、 $(\text{Ca,Na})_{0.3}\text{Al}(\text{OH})_2(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ 、 $\text{BeAl}(\text{SiO}_3)_2$ 、 NaBePO_4 、 $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 、 Bi_2S_3 、 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 、 $\text{MgClB}_7\text{O}_{13}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 Cu_5FeS_4 、 $(\text{Ni,Fe})_2\text{S}_2$ 、 $\text{NaAl}(\text{PO}_3)_4(\text{OH})_4$ 、 NiSb 、 Cu_4SO_6 、 AgBr 、 $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ 、

- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、
 $(\text{Mn}, \text{Ca}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ 、 $\text{Ab}_{30}\text{An}_{70}$ – $\text{Ab}_{10}\text{An}_{90}$ 、 AuTe_2 、 $\text{Na}_6\text{Ca}(\text{CO}_3)_4(\text{AlSiO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_3$ 、 $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 SnO_2 、 SrSO_4 、 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、
 $(\text{Ce}, \text{Th})\text{O}_2$ 、 PbCO_3 、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 Cu_2S 、 CuFeS_2 、 $\text{CuFe}(\text{PO}_4)_4$
 $(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+})\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$ 、 $(\text{Mg}, \text{Fe})_{17}\text{Si}_{20}\text{O}_{54}(\text{OH})_6$ 、 $(\text{Ni}, \text{Co})\text{As}_{3-x}\text{Ca}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 、 AgCl 、 $(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})_6$ 、 $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{Al}_4\text{O}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_4$ 、 $\text{Mg}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{F}, \text{OH})_2$ 、 FeCr_2O_4 、 BeAl_2O_4 、 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 、 HgS 、 MgSiO_3 、
 FeSiO_3 、 $\text{Mg}_9(\text{SiO}_4)_4(\text{F}, \text{OH})_2$ 、 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ 、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_3\text{O}(\text{SiO}_4)_4(\text{SiO}_2)_7(\text{OH})$ 、 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al})_{3-2}\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$ 、 $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 Cu 、
 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 Al_2O_3 、 CuS 、 $\text{NaFe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 、 PbCrO_4 、 NaAlF_6 、
 KMnO_8 、 $(\text{Mg}, \text{Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 、 Cu_2O 、
 [0092] $\text{Ca}(\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ 、 $\text{CaB}(\text{SiO}_4)(\text{OH})$ 、 $\alpha\text{AlO}(\text{OH})$ 、 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 、 Cu_9S_5 、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Cu}_6(\text{SiO}_6)_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 Cu_{31}S_6 、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_{32}$ 、 $\text{Al}_7\text{O}_3(\text{BO}_3)_3(\text{SiO}_4)_3$ 、 $\text{NaCaMg}_5\text{AlSi}_7\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 、 Cu_3AsS_4 、
 MgSiO_3 、 $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})\text{Al}_2\text{O}(\text{SiO}_4)_2(\text{SiO}_2)_7(\text{OH})$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、
 $\text{BeAl}(\text{SiO}_4)(\text{OH})$ 、 LiAlSiO_4 、 Cu_3SbS_4 、 Fe_2SiO_4 、 FeWO_4 、 $(\text{Y}, \text{Er}, \text{Ce}, \text{Fe})\text{NbO}_4$ 、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、
 $\text{Ca}_2\text{Fe}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 、 FeTi_2O_5 、 FeSiO_3 、 $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Ti}_4(\text{SiO}_4)_3(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_3$ 、 Ag_3AuSe_2 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 、 CaF_2 、 Mg_2SiO_4 、 $(\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_4$ 、 $\text{YFeBe}_2(\text{SiO}_4)_2\text{O}_2$ 、 ZnAl_2O_4 、 MnAl_2O_4 、 PbS 、 $(\text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 、 $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_{32} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 MgTiO_3 、 NiAsS 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、
 $(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$ 、 $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{AlSiO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{FeO}(\text{OH})$ 、 Au 、
 $(\text{Fe}, \text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 、 CdS 、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{32}$ 、 $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、
 [0093] NaCl 、 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 、 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{AlSiO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaCa}_2\text{Fe}_4(\text{Al}, \text{Fe})\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{Na}, \text{Ca})_{4-8}(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4)_{4-2}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Na}_{0.3} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ 、
 Fe_2O_6 、 $\text{Zn}_4(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 FeAl_2O_4 、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_{18}\text{O}_{42} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ 、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{Ca}, \text{Na})_{2-3}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5\text{Si}_6(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 、 MnWO_4 、 $\text{Mg}_7(\text{SiO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})_2$ 、 $(\text{K}, \text{Ba})(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、 $\text{CaMgB}_6\text{O}_8(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{SiO}_2)_{4-1-m}(\text{OH})_{4m}$ 、
 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 、 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_6$ 、 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ 、 FeTiO_3 、 $\text{CaFe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_7(\text{OH})$ 、

- $(\text{Mg,Fe})_{24518}\text{AlSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AgI , $\text{Ag}(\text{Cl,Br,I})$, $\text{MnFe}_{24}\text{O}_4$, $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, $(\text{Mg,Fe})_{101232}\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_4$, $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$, $\text{KMg}(\text{Cl,SO}_4) \cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$, KAlSiO_4 , $\text{AlSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, $\text{NaB}_2\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaFeSiO_4 , CuAuTe_4 , AuTe_2 , $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$, AlSiO_5 ,
- [0094] $\text{NaSrTi}(\text{SiO}_3)_2(\text{O,OH,F})_2$, $\text{KMg}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{AlSiO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaAl}(\text{SiO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$, $(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4)_2(\text{S,Cl})_2$, $\gamma\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{K}(\text{Li,Al})_{2-3}(\text{AlSiO}_3)_{10}(\text{O,OH,F})_2$, KAlSiO_6 , $\text{FeO} \cdot \text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, CoS_3 , PbO , $\text{Li}(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$, Cu_3AsS_4 , γFeO_3 , MgCrO_4 , MgFeO_4 , MgCO_3 , FeO_4 , $\text{Cu}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, $\text{MnO}(\text{OH})$, $(\text{Mn,Fe})\text{Ta}_2\text{O}_6$, $(\text{Na,K})\text{Mn}_8\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, FeS_2 , $\text{CaAl}(\text{AlSiO}_3)_2(\text{OH})_2$, $\text{Na}(\text{AlSiO}_3)_8(\text{Cl,CO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{AlSiO}_3)_2(\text{Cl,CO}_3)_2$, $\text{CaFe}(\text{SiO}_3)_4$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, KAlSiO_8 , $\text{CaTa}_2\text{O}_6(\text{O,OH,F})$, NiS , $\text{Pb}(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$, PbO_4 , $\text{FeSiO}_{10}(\text{OH})_2$, MoS_2 , $(\text{Ce,La,Y,Th})\text{PO}_4$, $(\text{Li,Na})\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{OH,F})_4$, CaMgSiO_4 , $(\text{Al,Mg})_8(\text{SiO}_4)_{10}(\text{OH})_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{AlSiO}_3)_{10}(\text{OH})_2$, $\text{AlSiO}_5(\text{OH})_4$, $\text{PbAu}(\text{Te,Sb})_5\text{S}_{4-8}$, $(\text{Na,K})\text{Al}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{NaAlSiO}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$, $\text{KNaLi}(\text{Fe,Mn})_2\text{TiO}_{11}(\text{SiO}_3)_2$, NiAs , KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Fe}(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{0.3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2(\text{F,OH})_2$, $\text{Na}(\text{AlSiO}_4)_6\text{SO}_4$,
- [0095] $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, $(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe,Al})\text{SiO}_6$, AsS_3 , KAlSiO_8 , FeSiO_3 , $\text{NaAl}(\text{AlSiO}_{10})(\text{OH})_2$, $\text{NaCaFe}(\text{Al,Fe})\text{AlSiO}_{22}(\text{OH})_2$, VS_4 , $\text{CaNaH}(\text{SiO}_3)_3$, CaTiO_3 , $\text{Li}(\text{AlSiO}_{10})$, BeSiO_4 , $\text{Kca}(\text{AlSiO}_3)_5\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KMg}(\text{AlSiO}_3)_{10}(\text{OH})_2$, PbCOCl_2 , $\text{CaMnAlO}(\text{SiO}_4)(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{SiO}_3)_8(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KCaMg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KAlSiO_8 , CaMoO_4 , $\text{CaAl}(\text{AlSiO}_{10})(\text{OH})_2$, AgAsS_3 , CaSiO_3 , AgSbS_3 , MnO_2 , $\text{Pb}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, MnTiO_3 , $\text{AlSiO}_{10}(\text{OH})_2$, NaTiSiO_9 , AsS_3 , MnCO_3 , MnSiO_3 , $\text{NaFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{SiO}_{22}(\text{OH})_2$, MgSiO_4 , $\text{KV}(\text{AlSiO}_{10})(\text{OH})_2$, $(\text{K,Na})\text{AlSiO}_8$, $(\text{Mg,Fe})_3(\text{Al,Si})_{10}(\text{OH})_2(\text{Ca}_{0.5},\text{Na})_{0.3} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CaWo_4 , $\text{CaAlSiO}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Fe,Mg})\text{Al}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{SiO}_3)_4(\text{OH})_2$, FeCO_3 , AlSiO_5 , $\text{Mg}(\text{Al,Fe})\text{BO}_4$, ZnCO_3 , LiAlSiO_6 , CuFeSnS_4 , $\text{FeAlO}_6(\text{SiO}_4)_4(\text{O,OH})_2$, SbO_3 , $\text{NaCaAlSiO}_{13} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, PbWo_4 , SrCO_3 , $(\text{Au,Ag})\text{Te}_2$,
- [0096] $(\text{Fe,Mn})\text{Ta}_2\text{O}_6$, CuO , MnSiO_4 , ThSiO_4 , $\text{NaB}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)_2$, $\text{AlSiO}_4(\text{F,OH})_2$, $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8-12\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Na,Ca})(\text{Li,Mg,Al})(\text{Al,Fe,Mn})_6(\text{BO}_3)_3(\text{SiO}_6)_6\text{O}_{18}(\text{OH})_2$, $\text{CaMgSiO}_8(\text{OH})_2$, $\text{CuAl}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5-8.5\text{H}_2\text{O}$,

$\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Pb}(\text{VO})_5\text{Cl}$ 、 $\text{Al}(\text{PO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca})_{0.3}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_{3.0}(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_{10}(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_4(\text{SiO})_4(\text{SiO}_2)_7(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{Po})_3 \cdot 2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{PO})_3(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 Zn_2SiO_4 、 BaCO_3 、 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ 、 CaSiO_3 、 PbMoO_4 、 ZnS 、 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al})_{3-2}(\text{AlSiO}_2)_2(\text{OH})_2$ 、 $(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_8\text{Si}_4(\text{O}, \text{OH})_2\text{O}$ 、 ZnO 、 ZrSiO_4 、 $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{O}(\text{SiO})_4(\text{SiO}_2)_7(\text{OH})_2$

などが挙げられる。このような無機化合物は1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

- [0097] これらのうち、複屈折性が顕著であり、かつ、粒子形状と屈折率との関係が上述した条件を満たすものとしては、 SiC 、 ZnS 、 As_2Se_3 、 LiNbO_3 、 TiO_2 、 SnO_2 、 BaTiO_3 、 BeO 、 MgF_2 、 KH_2PO_4 が好ましく、特にルチル型の TiO_2 、アンチモンをドーピングした SnO_2 、コランダム(Al_2O_3)が好ましい。
- [0098] 上記無機化合物を主成分とする粒子としては、上述したような形状異方性と複屈折性を合わせもつ無機粒子になれば、例えば、下記のような無機鉱物を細かく粉砕したものを使用することができる。
- [0099] 黄鉄鋼、黄銅鉱、辰砂、斑銅鋼、鶏簡石、石黄などの硫化鉱物類；
 尖晶石(スピネル)、網玉(コランダム)、赤鉄鋼、金紅石、金緑石、蛋白石などの酸化鉱物類；
 水晶、紅石英、碧玉、玉髄などの石英類；
 蛍石、氷晶石、岩塩などのハロゲン化鉱物類；
 方解石、霰石、菱マンガン鉱、孔雀石、藍銅鉱などの炭酸塩鉱物類；
 重晶石、天青石、石膏、硫酸鉛鉱などの硫酸塩鉱物；
 トルコ石、バリッシャー石、燐灰石、ストレング石などの燐酸塩鉱物；
 アダム鉱などの砒酸塩鉱物類；
 橄欖石、石榴石、トパーズ、ジルコン、藍晶石、紅柱石、ダトー石、緑簾石、灰簾石、ベスブ石、緑柱石、電気石、翠銅鉱、堇青石、斧石、ベニ、ト石、透輝石、リチア輝石、ひすい輝石、透角閃石、リーベック閃石、バラ輝石、珪線石、滑石、珪孔雀石、白雲母、黒雲母、リチア雲母、ブドウ石、魚眼石、蛇紋石、青金石、方ソーダ石などの珪酸塩鉱物類；
 カリ長石、斜長石、曹長石などの長石類；

方沸石、菱沸石、輝沸石、束沸石、ソーダ沸石、濁沸石などの沸石類；
タングステン酸塩鉱物；モリブデン鉱物；硼酸塩鉱物；バナジウム酸塩鉱物などが挙げられる。

- [0100] また、このような無機鉱物を主原料とし、必要に応じて他の成分を混合して用い、CZ法やFZ法、スカル・メルト法、ベルヌイ法、ブリッジマン法などの方法で、融液から単結晶を成長させる融液法；主に水を溶媒として溶解して単結晶を成長させる溶液法；水の代わりに融解した無機物、例えば酸化鉛、フッ化鉛、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化ホウ素、酸化バナジウムなどを溶媒として使用するフラックス法により結晶成長させる方法；主に石英で用いられる水熱法；CVDやPVDなどの気相法；ゾル・ゲル法などを用いて、上述したような形状異方性と複屈折性を合わせもつ無機粒子(B)を調製することもできる。
- [0101] 無機粒子(B)の構造は、上記のような形状異方性と複屈折性を合わせもつものであれば特に制限されないが、複屈折性を発現しやすいことから非晶質のものよりも結晶質のものが好ましく、特に単結晶のものが好ましい。結晶質を有する無機粒子(B)を用いることによって、位相差膜の複屈折性をより精度良く効率的に発現させることができる。また、結晶系についても上記のような形状異方性と複屈折性を合わせもつ粒子であれば特に制限されず、三斜、単斜、斜方、稜面、正方、六方、立方のいずれでもよい。
- [0102] 無機粒子(B)は、環状オレフィン系樹脂100重量部に対して通常0.001〜10重量部、好ましくは0.01〜5重量部、特に好ましくは0.1〜1重量部で含有される。無機粒子(B)の含有率が上記範囲にあると、得られる位相差フィルムの複屈折性が特に優れたものとなる。
- [0103] 無機粒子(B)は、環状オレフィン系樹脂中での分散性や密着性をより向上させるために、カップリング剤などの処理剤で表面処理してもよい。ここで、表面処理とは、無機粒子(B)と表面処理剤とを混合することにより表面を改質する操作を意味するものであり、その方法は、無機粒子(B)に表面処理剤を物理吸着させる方法と、無機粒子(B)と表面処理剤とを化学結合させる方法のいずれの方法を用いてもよいが、表面処理の効果の観点から、化学結合させる方法を用いることが好ましい。

[0104] 前記表面処理剤として、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、チタン n -ブトキサイド、チタンエトキサイド、チタン2-エチルヘキシオキシド、チタンイソブトキサイド、チタンイソプロポキサイド、チタンメトキサイド、チタンメキシプロポキサイド、チタン n -ノニルオキシド、チタン n -プロポキサイド、チタンステアリルオキシド、トリイソプロポキシヘプタデシナートチタン；

γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどの分子内に不飽和二重結合を有する化合物群； γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどの分子内にエポキシ基を有する化合物類；

γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどの分子内にアミノ基を有する化合物類；

γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランなどの分子内にメルカプト基を有する化合物類；

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシランなどのアルキルシラン類；

テトラブトキシシチタン、テトラブトキシジルコニウム、テトライソプロポキシアルミニウムなどのカップリング剤が挙げられる。これらのカップリング剤は、1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

[0105] また、市販のカップリング剤としては、例えば、日本ユニカー(株)製のA-1100、A-1102、A-1110、A-1120、A-1122、Y-9669、A-1160、AZ-6166、A-151、A-171、A-172、A-174、Y-9936、AZ-6167、AZ-6134、A-186、A-187、A-189、AZ-6129、A-1310、AZ-6189、A-162、A-163、AZ-6171、A-137、A-153、A-1230、A-1170、A-1289、Y-5187、A-2171、Y-11597など、東レダウコーニング・シリコーン(株)製のSH6020、SH6023、SH6026、SZ6030、SZ6032、AY-43-038、SH6040、SZ6050、SH6062、SH6076、SZ6083、SZ6300などが挙げられる。

[0106] 前記表面処理剤は、無機粒子(B) 100重量部に対して、通常0. 1〜20重量部、好ましくは0. 5〜10重量部、より好ましくは1〜5重量部の量を添加することが望ましい。表面処理剤の添加量が上記下限未満になると表面処理効果が十分に発揮され

ないことがあり、また、表面処理剤の添加量が上記上限を超えると位相差フィルムとしたときに未反応の表面処理剤が多く残存し、位相差フィルムの位相差安定性や、機械的強度が不十分になることがある。

[0107] 〔透明フィルム〕

本発明に係る位相差フィルムは、上記無機粒子(B)と環状オレフィン系樹脂とを混合して、例えば、透明フィルムを形成した後、延伸などにより無機粒子(B)を配向させることで形成される。また、延伸倍率などをコントロールすることにより位相差フィルムの複屈折性を容易に制御することができる。

[0108] 本発明に用いられる透明フィルムは環状オレフィン系樹脂(A)と無機粒子(B)とを含有する樹脂組成物を熔融成形法あるいは溶液流延法(溶剤キャスト法)などにより成形をすることにより得ることができる。このとき、上記無機粒子(B)は、予め環状オレフィン系樹脂中に分散させてもよく、あるいは透明フィルムの製造時に添加し分散させても良い。予め無機粒子(B)を環状オレフィン系樹脂中に分散させる場合には、一軸もしくは二軸等の熔融混練機を用いて熔融状態で分散させる方法や、溶液状にして分散する方法が挙げられる。このうち、無機粒子の分散性がより向上しやすいので、溶液状にして分散する方法が好ましい。また、無機粒子の分散状態をより安定したものとするために、この無機粒子(B)含有透明フィルムを溶液流延法により製造する際に、溶液状で分散させてそのままフィルムの製造に使用することが生産性の面からも好ましい。そうすることで、無機粒子(B)の分散性に加え、膜厚の均一性および表面平滑性がより一層良好となる。

[0109] 溶剤キャスト法により透明フィルムを得る方法は特に限定されるものではなく、公知の方法を適用することができる。例えば、上記樹脂組成物を溶媒に溶解または分散させて適度の濃度の溶液にし、適当なキャリアー上に注いだり、または塗布した後、これを乾燥してキャリアーから剥離させる方法が挙げられる。

[0110] 以下に、溶剤キャスト法により透明フィルムを得る方法の諸条件を示すが、本発明に係る諸条件に限定されるものではない。

[0111] 樹脂組成物を溶媒に溶解または分散させる際には、この組成物の濃度を、通常は0.1〜90重量%、好ましくは1〜50重量%、さらに好ましくは10〜35重量%にする

。樹脂の濃度を上記下限未満にするとフィルムの厚みを確保することが困難になり、また、溶媒蒸発に伴う発泡などによりフィルムの表面平滑性が得にくくなるなどの問題が生じることがある。一方、上記上限を超えた濃度になると溶液粘度が高くなりすぎて得られる環状オレフィン系樹脂フィルムの厚みや表面が均一になりにくくなる。

[0112] また、室温での上記溶液の粘度は、通常は1～1,000,000mPa・s、好ましくは10～100,000mPa・s、さらに好ましくは100～50,000mPa・s、特に好ましくは1,000～40,000mPa・sである。

[0113] 使用する溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、1-メトキシ-2-プロパノールなどのセロソルブ系溶媒；ジアセトンアルコール、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン系溶媒；乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル系溶媒；シクロヘキサノン、エチルシクロヘキサノン、1,2-ジメチルシクロヘキサンなどのシクロオレフィン系溶媒；2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール、塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン含有溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒；1-ペンタノール、1-ブタノールなどのアルコール系溶媒を挙げることができる。

[0114] また、上記以外の溶媒であっても、溶解度パラメーター（SP値）が、好ましくは10～30 (MPa^{1/2})、さらに好ましくは10～25 (MPa^{1/2})、特に好ましくは15～25 (MPa^{1/2})、最も好ましくは15～20 (MPa^{1/2}) の範囲にある溶媒を使用すれば、表面均一性と光学特性の良好な無機粒子(B)含有透明フィルムを得ることができる。

[0115] 上記溶媒は単独でもしくは複数を混合して使用することができる。混合して使用する場合には、混合溶媒のSP値が上記範囲内にあることが好ましい。混合溶媒のSP値は、溶媒の重量比で予測することができ、例えば2種類の溶媒（溶媒1と溶媒2）を混合する場合には、それぞれの重量分率を W_1 、 W_2 、SP値を SP_1 、 SP_2 とすると混合溶媒のSP値は下記式により算出できる。

$$[0116] \quad SP \text{ 値 } = W_1 \cdot SP_1 + W_2 \cdot SP_2$$

透明フィルムを溶剤キャスト法により製造する方法としては、上記溶液をダイスやコーターを使用して、金属ドラム、スチールベルト、ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリエチレンナフタレート(PEN)などのポリエステルフィルム、テフロン(登録商標)

ベルトなどの支持体の上に塗布し、その後、溶剤を乾燥して支持体よりフィルムを剥離する方法が挙げられる。また、スプレー、ハケ、ロールスピンコート、デッピングなどで溶液を支持体に塗布し、その後、溶剤を乾燥して支持体よりフィルムを剥離して製造することもできる。なお、繰り返し塗布することにより厚みや表面平滑性などを制御することができる。

[0117] 上記溶剤キャスト法の乾燥工程については、特に制限はなく一般的に用いられる方法、例えば多数のローラーを介して乾燥炉中を通過させる方法などにより実施できるが、乾燥工程における溶媒の蒸発に伴い気泡が発生すると、フィルムの特性を著しく低下させることから、これを避けるために乾燥工程を2段以上の複数工程とし、各工程において温度または風量を適宜制御することが好ましい。

[0118] 透明フィルム中の残留溶媒量は、通常10重量%以下、好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは1重量%以下、特に好ましくは0.5重量%以下である。残留溶媒量が上記上限を超えると、環状オレフィン系樹脂フィルムの寸法の経時変化が大きくなることがある。また、残留溶媒によりT_gが低くなり、耐熱性も低下することがある。

[0119] また、後述する延伸工程を好適に行うためには、透明フィルムは微量の残留溶媒を含有する必要がある場合がある。具体的には、延伸配向により、位相差を安定して均一に発現するフィルムを得るために、残留溶媒量を通常は10〜0.1重量%、好ましくは5〜0.1重量%、さらに好ましくは1〜0.1重量%にすることがある。微量の溶媒を残留させることにより、延伸加工が容易になったり、位相差発現性の制御が容易になることがある。

[0120] 透明フィルムの厚さは、通常は1〜500 μm 、好ましくは10〜300 μm 、さらに好ましくは30〜100 μm である。フィルムの厚さが上記下限未満にあると実質的にハンドリングが困難となる。また、フィルムの厚さが上記上限を超えるとロール状に巻き取ることが困難になるとともに、光の透過率が低下することがある。

[0121] [位相差フィルム]

本発明に係る位相差フィルムは、上記方法によって得た透明フィルム中の無機粒子(B)を配向することにより得ることができる。無機粒子(B)の配向は、例えば、透明フィルムを延伸加工することによって行うことができる。延伸加工方法としては、例え

ば、公知の一軸延伸法あるいは二軸延伸法を用いることができる。すなわち、テンター法による横一軸延伸法、ロール間圧縮延伸法、周速度の異なるロールを利用する縦一軸延伸法など、または横一軸と縦一軸を組み合わせた二軸延伸法、インフレーション法による延伸法などを用いることができる。

- [0122] 一軸延伸法の場合、延伸速度は通常は1〜5,000%/分であり、好ましくは50〜1,000%/分であり、さらに好ましくは100〜1,000%/分であり、特に好ましくは100〜500%/分である。
- [0123] 二軸延伸法では、同時2方向に延伸を行う方法や一軸延伸後に最初の延伸方向と異なる方向に延伸処理する方法がある。これらの方法では、2つの延伸軸の交わり角度は、通常は120〜60度の範囲である。また、延伸速度は各延伸方向で同じであっても、異なってもよく、通常は1〜5,000%/分であり、好ましくは50〜1,000%/分であり、さらに好ましくは100〜1,000%/分であり、特に好ましくは100〜500%/分である。
- [0124] 延伸加工温度は特に限定されるものではないが、上述した環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度(T_g)を基準として、通常はT_g±30℃、好ましくはT_g±10℃、さらに好ましくはT_g-5〜T_g+10℃の範囲である。延伸加工温度を上記範囲内とすると位相差ムラの発生を抑えることができ、また、屈折率楕円体の制御が容易になる。
- [0125] 延伸倍率は、所望する特性により決定されるため特に限定はされないが、通常は1.01〜10倍、好ましくは1.1〜5倍、さらに好ましくは1.1〜3倍である。延伸倍率が10倍を超える場合、位相差の制御が困難になることがある。また、二軸延伸の場合にはそれぞれの延伸倍率の差が、好ましくは0.01〜8倍、さらに好ましくは0.1〜3倍、特に好ましくは0.1〜1倍である。
- [0126] 延伸したフィルムは、そのまま冷却してもよいが、T_g-20〜T_g℃の温度雰囲気下に少なくとも10秒以上、好ましくは30秒〜60分、さらに好ましくは1分〜60分静置することが好ましい。これにより、位相差特性の経時変化が少なく安定した位相差フィルムを得ることができる。
- [0127] 前記位相差フィルムの線膨張係数は、温度20℃から100℃の範囲において、好ましくは 1×10^{-4} (1/℃) 以下であり、さらに好ましくは 9×10^{-5} (1/℃) 以下であり、特

に好ましくは 8×10^{-5} ($1/^{\circ}\text{C}$) 以下であり、最も好ましくは 7×10^{-5} ($1/^{\circ}\text{C}$) 以下である。また、延伸方向とそれに垂直方向の線膨張係数差は好ましくは 5×10^{-5} ($1/^{\circ}\text{C}$) 以下であり、さらに好ましくは 3×10^{-5} ($1/^{\circ}\text{C}$) 以下であり、特に好ましくは 1×10^{-5} ($1/^{\circ}\text{C}$) 以下である。位相差フィルムの線膨張係数を上記範囲内にすると、使用時の温度および湿度などによる応力変化が及ぼす透過光の位相差変化が抑えられるとともにガラス等との密着性が良好に保持され、長期にわたり安定した光学特性を有する位相差フィルムを得ることができる。

[0128] 上記のようにして延伸したフィルムは、延伸により環状オレフィン系樹脂の分子が配向するとともに、それに伴い無機粒子(B)の大部分がフィルム平面に対して平行に寝た状態、すなわち無機粒子(B)の長径方向がフィルム平面に対して実質的に平行な状態となっている。また、フィルム平面内での無機粒子(B)の長径方向の向きは、二軸延伸時のそれぞれの方向における延伸倍率とそれらの差によって調整することができる。すなわち、延伸倍率の大きな方向に長径方向は向く傾向があり、さらに延伸倍率が大きくなるほどその傾向は強い。その結果、この位相差フィルムは、フィルム平面方向(x方向、y方向。ただし、x方向とy方向は直交。)の屈折率差に加え、フィルム平面方向とフィルム厚さ方向(z方向)とに屈折率の差が生じ、フィルム厚さ方向に位相差を発生させることができる。

[0129] この位相差の付与性能は、無機粒子(B)の種類、形状、含量、ならびに延伸前のフィルムの位相差値と延伸倍率、延伸温度、延伸配向後のフィルムの厚さにより制御することができる。すなわち、延伸前のフィルムが一定の厚さの場合、無機粒子(B)が多いほど、また延伸倍率の大きいフィルムほど位相差の絶対値が大きくなる傾向があるので、無機粒子(B)の含有量と延伸倍率を変更することによって所望の位相差値の位相差フィルムを得ることができる。

[0130] 上述した方法によって得た、本発明に係る位相差フィルムの光線波長590nmにおけるフィルム面内の位相差(R0)は、通常10～1000nm、好ましくは10～500nm、さらに好ましくは10～100nmである。また、光線波長590nmにおけるフィルム厚さ方向の位相差(Rth)は、通常10～1000nm、好ましくは30～500nm、さらに好ましくは50～300nmである。また、光線波長400～700nmにおけるフィルム面内の位

相差あるいはフィルム厚み方向の位相差は、光線波長590nmでのそれぞれの値を基準とすると、好ましくは1.2〜0.8、さらに好ましくは1.1〜0.9、特に好ましくは1.15〜0.95である。位相差の値が上記範囲内となることで、液晶装置に使用した場合に良好な特性を発現することができる。

[0131] (透明導電性膜を有する位相差フィルム)

本発明に係る位相差フィルムは、上記位相差フィルムと後述する透明導電性膜とからなる位相差フィルムであってもよい。すなわち、少なくとも前記位相差フィルムの片面に透明導電層を積層することができる。

[0132] 透明導電層(透明導電性膜)を形成するための材料は、Sn、In、Ti、Pb、Au、Pt、Ag等の金属、またはこれらの酸化物が一般的に使用される。これらの金属単体被膜を基板上に形成し、必要に応じてこの金属単体被膜を酸化して、透明導電性膜を作製することができる。また、被膜形成当初から金属酸化物層として付着形成させる方法もあるが、被膜形成当初は金属単体または低級酸化物の形態で被膜を形成し、その後、加熱酸化、陽極酸化または液相酸化等の酸化処理を施して透明化することもできる。

[0133] これらの透明導電膜は、他の透明導電層を有するシート、フィルムなどを前記位相差膜に接着して形成してもよく、プラズマ重合法、スパッタリング法、真空蒸着法、メッキ、イオンプレーティング法、スプレー法、電解析出法などによって前記位相差膜上に直接形成してもよい。これらの透明導電膜の厚さは、所望の特性により適宜決定され、特に限定はされないが、通常は10〜10,000オングストローム、好ましくは50〜5,000オングストロームである。

[0134] 本発明に係る位相差フィルムの上に直接透明導電層を形成する場合、この位相差フィルムと透明導電性膜との間に必要に応じて接着層およびアンカーコート層を形成してもよい。接着層は、エポキシ樹脂、ポリイミド、ポリブタジエン、フェノール樹脂、ポリエーテルエーテルケトンなどの耐熱樹脂を用いて形成することができる。また、アンカーコート層は、エポキシジアクリレート、ウレタンジアクリレート、ポリエステルジアクリレート等のアクリルプレポリマーなど含むアンカーコート剤を用いて、公知の硬化手法、例えばUV硬化や加熱硬化により硬化させて形成することができる。

[0135] (位相差フィルムと反射防止膜との組み合わせ)

本発明に係る位相差フィルムは、このフィルム上に反射防止膜を形成して使用してもよい。位相差フィルムと反射防止膜とを組み合わせる使用することによって、反射防止効果が得られ光の透過率が向上する。反射防止膜を形成するための組成物(以下、「反射防止膜形成用組成物」という)は、例えば、水酸基を有する含フッ素共重合体と、水酸基と反応し得る官能基を有する硬化性化合物とを含有することが好ましく、さらに、熱酸発生剤および／または有機溶剤を含有することが望ましい。このとき、反射防止膜の屈折率は、位相差膜の膜厚方向の屈折率とそれに接する基材等の媒体の屈折率との積の平方根の値から $\pm 10\%$ の範囲に好ましく調整され、さらに好ましくはこの平方根の値から $\pm 5\%$ の範囲内に調整される。反射防止膜の屈折率を上記範囲に調整することにより、より一層、光の透過率を向上させることができる。

[0136] <偏光板>

本発明に係る偏光板は、保護フィルム(a)と偏光膜(b)と保護フィルム(c)とをこの順で積層して得られる偏光板であって、保護フィルム(a)および／または(c)が前記位相差フィルムからなる偏光板である。また、本発明に係る偏光板は、上述した位相差フィルムと同様に、少なくともその片面に透明導電層を積層することもでき、このとき、接着層やアンカーコート層を形成することもできる。

[0137] 本発明に用いられる偏光膜(b)は、例えば、ポリビニルアルコール(PVA)やPVAの一部をホルマル化したポリマーなどからなるフィルムに、ヨウ素や二色性染料などからなる二色性物質による染色処理、延伸処理、架橋処理などを適当な順序や方法で施して得られるフィルムであって、自然光を入射させると直線偏光となって透過するものである。特に、光の透過率が高く、偏光度の優れたものが好ましく用いられる。偏光膜(b)の厚さは、一般に $5\sim 80\mu\text{m}$ のものが好適に使用されるが、本発明ではこれに限定されない。また、偏光膜(b)としては、上記PVA系フィルムの他に、同様の特性を発現するものであれば他のものを使用してもよい。例えば、環状オレフィン系樹脂からなるフィルムに、染色処理、延伸処理、架橋処理などを適当な順序や方法で施したものでもよい。

[0138] 保護フィルム(a)および(c)のいずれか一方にのみ前記位相差フィルムを使用した

場合、残りの保護フィルムとしては、透明性や機械的強度、熱安定性や水分遮蔽性などに優れるポリマーからなるフィルムなどが好ましく用いられる。例えば、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース(TAC)などのセルロース系フィルム;ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル系フィルム;ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリエチル(メタ)アクリレートなどのアクリル樹脂系フィルム;ポリカーボネート系フィルム、ポリエーテルスルホン系フィルム、ポリスルホン系フィルム、ポリイミド系フィルム、環状オレフィン系樹脂フィルムなどを用いることができる。これらのフィルムは、溶液流延法(キャスト法)または熔融成形法などにより好適に製造することができる。また、この保護フィルムの厚さは、通常20〜250 μm 、好ましくは30〜100 μm である。

[0139] このようなフィルムのうち、偏光板が有する耐湿性、耐熱性および光学特性をさらに向上させることができるとともに、偏光板に対する接着性に優れているという観点から、環状オレフィン系樹脂からなるフィルムを用いることが好ましい。

[0140] また、本発明に係る偏光板は、さらに偏光板の片面または両面に各種機能層を設けることができる。機能層としては、例えば、感圧接着剤層、アンチグレア層、ハードコート層、アンチリフレクション層、ハープリフレクション層、反射層、蓄光層、拡散層、エレクトロルミネッセンス層などが挙げられる。これらの機能層は、各種2層以上を組み合わせて設置することもでき、例えば、アンチグレア層とアンチリフレクション層、蓄光層と反射層、蓄光層と光拡散層などの組み合わせが挙げられる。機能層の組み合わせについては、これらに限定されるものではない。

[0141] (偏光板の製造方法)

本発明に係る偏光板は、偏光膜(b)と保護フィルム(a)および(c)とを公知の方法により貼合して製造することができる。本発明では、前記保護フィルム(a)および(c)のうちの少なくとも一方が前記位相差フィルムであればよい。偏光膜(b)と保護フィルム(a)および(c)とを貼合するために、粘着剤や接着剤を使用することができる。粘着剤、接着剤としては、透明性に優れたものが好ましく、具体的には、天然ゴム、合成ゴム、酢酸ビニル/塩化ビニルコポリマー、ポリビニルエーテル、アクリル系樹脂、変性ポリオレフィン系樹脂等の粘着剤;水酸基、アミノ基等の官能基を有する前記樹脂等

にイソシアナート基含有化合物などの硬化剤を添加した硬化型粘着剤;ポリウレタン系のドライラミネート用接着剤;合成ゴム系接着剤;エポキシ系接着剤などが挙げられる。

[0142] <実施例>

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、この実施例により何ら限定されるものではない。なお、「部」および「%」は、特に断りのない限り「重量部」および「重量%」を意味する。

[0143] まず、各物性値の測定方法および物性の評価方法について説明する。

[0144] (1)全光線透過率、ヘーズ値:

スガ試験機社製ヘーズメーターHGM-2DP型を使用して測定した。

[0145] (2)位相差フィルムのフィルム面内方向の位相差とフィルム厚さ方向の位相差:

王子計測機社製自動複屈折計KOBRA-21ADHと組成物の平均屈折率とを用い、位相差膜の波長590nmにおける3次元屈折率 N_x 、 N_y 、 N_z を求めた。得られた位相差フィルムのフィルム面内方向とフィルム厚み方向の位相差は次式によって計算した。

[0146] フィルム面内方向の位相差: $(N_x - N_y) \times d$

フィルム厚さ方向の位相差: $[\{(N_x - N_y) / 2\} - N_z] \times d$

[ここで、 N_x はフィルム面内方向での最大屈折率、 N_y はフィルム面内方向でかつ N_x に直交する方向の屈折率、 N_z はフィルム厚さ方向の屈折率、 d はフィルム厚みを表す。]

(3)光弾性定数:

光弾性定数(C_p)は短冊状のフィルムサンプルに室温(25℃)で数種類の一定荷重を加え、発生する位相差とそのときサンプルが受けた応力とから計算した。

[0147] (4)位相差膜中での粒子分散性:

位相差膜の断面を電子顕微鏡により観察した。位相差フィルム内部におけるボイド発生がなく、かつ微粒子の著しい凝集がないものを、粒子分散性が良好な位相差膜と判定した。

[0148] (5)耐久試験:

温度80℃の環境下にて1000時間保持した。

[0149] (6)偏光板の透過率と偏光度:

王子計測機社製自動複屈折計KOBRA-21ADHを用いて測定した。

(7)フィルム厚み:

JIS K7130に従い、マイクロメーターを用いて測定した。

[0150] <環状オレフィン系樹脂の合成例>

8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン250部と、1-ヘキセン(分子量調節剤)18部と、トルエン750部とを窒素置換した反応容器に仕込み、この溶液を60℃に加熱した。次いで、反応容器内の溶液に、重合触媒としてトリエチルアルミニウム(1. 5モル/l)のトルエン溶液0. 62部と、t-ブタノール及びメタノールで変性した六塩化タングステン(t-ブタノール:メタノール:タングステン=0. 35モル:0. 3モル:1モル)のトルエン溶液(濃度0. 05モル/l)3. 7部とを添加し、この系を80℃で3時間加熱攪拌することにより開環共重合反応させて開環共重合体溶液を得た。この重合反応における重合転化率は97%であり、得られた開環共重合体について、30℃のクロロホルム中で測定した固有粘度(η_{inh})は0. 75dl/gであった。

[0151] このようにして得られた開環共重合体溶液4000部をオートクレーブに仕込み、この開環共重合体溶液に、 $\text{RuHCl(CO)[P(C}_6\text{H}_5)_3]_3$ 0. 48部を添加し、水素ガス圧100kg/cm²、反応温度165℃の条件下で、3時間加熱攪拌して水素添加反応を行った。

[0152] 得られた反応溶液(水素添加重合体溶液)を冷却した後、水素ガスを放圧した。この反応溶液を大量のメタノール中に注いで凝固物を分離回収し、これを乾燥して、水素添加重合体(特定の環状ポリオレフィン系樹脂)を得た。

[0153] このようにして得られた水素添加重合体(以下、「樹脂(a-1)」という。)について400MHz¹H-NMRを用いて水素添加率を測定したところ、99. 9%であった。

[0154] この樹脂(a-1)についてDSC法によりガラス転移温度(Tg)を測定したところ170℃であった。また、樹脂(a-1)について、GPC法(溶媒:テトラヒドロフラン、カラム:東ソー(株)製TSK-GEL Hカラム)によりポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)及

び重量平均分子量(Mw)を測定したところ、数平均分子量(Mn)は39,000、重量平均分子量(Mw)は137,000、分子量分布(Mw/Mn)は3.5であった。

[0155] 樹脂(a-1)について、23℃における飽和吸水率を測定したところ0.45%であり、SP値を測定したところ、19(MPa^{1/2})であった。

[0156] <調製例1>

(ルチル型針状酸化チタン粒子分散液(1)の調製)

ルチル型針状酸化チタン微粉末(石原テクノ社製、商品名:TTO-S-4、長径の長さ(L_a):70nm、長径と短径の長さの比(L_a/D_b):5)10重量部、ポリエチレンオキサイド(平均重合度:約300)0.1重量部、およびトルエン100重量部を混合し、ガラスビーズ用いて10時間分散させた後、ガラスビーズを除去して、ルチル型針状酸化チタン粒子分散液(1)を得た。

[0157] <調製例2>

(針状酸化スズ粒子分散液(2)の調製)

ルチル型針状酸化チタン微粉末の代わりに、針状酸化スズ微粉末(石原テクノ社製、商品名:FS-10P、長径の長さ(L_a):1000nm、長径と短径の長さの比(L_a/D_b):70)を用いた以外は、調製例1と同様にして針状酸化スズ粒子分散液(2)を調製した。

[0158] <調製例3>

(球状酸化チタン粒子分散液(3)の調製)

ルチル型針状酸化チタン微粉末の代わりに、球状酸化チタン微粉末(石原テクノ社製、商品名:TTO-51(D)、長径の長さ(L_a):40nm、長径と短径の長さの比(L_a/D_b):1.2)を用いた以外は、調製例1と同様にして球状酸化チタン粒子分散液(3)を調製した。

[0159] <調製例4>

(チタン酸カリウム粒子分散液(4)の調製)

ルチル型針状酸化チタン微粉末の代わりに、チタン酸カリウム微粉末(大塚化学社製、商品名:ティスモン、長径の長さ(L_a):15μm、長径と短径の長さの比(L_a/D_b):30)を用いた以外は、製造例1と同様にしてチタン酸カリウム粒子分散液(4)を調製

した。

実施例 1

[0160] 上記樹脂(a-1)をトルエンに濃度30%(室温での溶液粘度は30,000mPa・s)になるように溶解し、樹脂100重量部に対してルチル型針状酸化チタン粒子が3重量部になるよう上記の粒子分散液(1)を加え、さらに酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を樹脂100重量部に対して0.1重量部を添加した。次いで、得られた液を、孔径2.5 μ mの金属繊維焼結フィルター(日本ポール(株)製)を用い、差圧が1MPa以内に収まるように溶液の流速をコントロールしながら濾過した。その後、クラス100のクリーンルーム内に設置したINVEXラボコーター(井上金属工業(株)製)を用い、アクリル酸系表面処理剤で親水化(易接着性化)表面処理された厚さ100 μ mのPETフィルム(東レ(株)製、ルミラーU94)上に、乾燥後のフィルム厚みが100 μ mになるように、上記濾過液を塗布し、これを50°Cで一次乾燥した後、90°Cで二次乾燥を行った。このようにして得られた乾燥フィルムから、PETフィルムを剥がして光学用フィルム(a1)を得た。得られた光学用フィルムの残留溶媒量は0.5%であった。このフィルムの全光線透過率は何れも90%以上であった。この光学用フィルムのフィルム1m²辺りに換算したときの輝点の数は0であった。この光学用フィルム(a1)の光弾性定数(C_p)を調べたところ、 $C_p = 7(\times 10^{-12} \text{Pa}^{-1})$ であった。

[0161] 光学用フィルム(a1)を原反フィルムとし、粘着ロールを用いてフィルム表面に付着した異物類を除去した後、クリーン度が100の環境のテンター内で、180°C($T_g + 10^\circ\text{C}$)に加熱し、延伸速度300%/分で、フィルム面内方向の縦方向に1.15倍に延伸し、次いで、フィルム面内方向の横方向に1.20倍に延伸した。その後、150°C($T_g - 20^\circ\text{C}$)の雰囲気下で1分間フィルムを保持しながら冷却し、さらに室温まで冷却して取り出し、位相差フィルム(a2)を得た。

[0162] また、光学用フィルム(a1)の延伸倍率を、縦方向1.20倍、横方向1.25倍に変えたほかは上述と同様にして位相差フィルム(a3)を得た。

[0163] これらのフィルム(a1)、(a2)および(a3)の波長590nmにおけるフィルム面内位相差値、厚み方向位相差値、ならびにフィルム厚み、ヘーズを表1に示す。

[0164] また、これらの位相差フィルム(a2)および(a3)のフィルム 1m^2 辺りに換算したときの輝点はいずれも0であった。

[0165] また、耐久試験後の位相差値もそれぞれ表1に合わせて示す。

実施例 2

[0166] 粒子分散液(1)の代わりに、粒子分散液(2)を用いた以外は実施例1と同様にして光学用フィルム(b1)を得た。このフィルムの全光線透過率はいずれも90%以上であった。この光学用フィルム(b1)の光弾性定数(C_p)を調べたところ、 $C_p = 7(\times 10^{-12} \text{Pa}^{-1})$ であった。

[0167] また、光学用フィルム(b1)の延伸倍率を、縦方向1.20倍、横方向1.25倍とし、実施例1と同様にして位相差フィルム(b2)を得た。

[0168] これらのフィルム(b1)、(b2)の波長590nmにおけるフィルム面内位相差値、厚み方向位相差値、ならびにフィルム厚み、ヘーズを合わせて表1に示す。

[0169] また、これらのフィルム(b1)、(b2)のフィルム 1m^2 辺りに換算したときの輝点はいずれも0であった。

[0170] また、耐久試験後の位相差値をそれぞれ表1に合わせて示す。

実施例 3

[0171] 粒子分散液(1)の代わりに、粒子分散液(4)を用いたこと、ならびに溶液をフィルター過しなかったこと以外は実施例1と同様にして光学用フィルム(e1)を得た。このフィルムの全光線透過率は何れも90%以上であった。この光学用フィルム(e1)の光弾性定数(C_p)を調べたところ、 $C_p = 7(\times 10^{-12} \text{Pa}^{-1})$ であった。

[0172] また、光学用フィルム(e1)の延伸倍率を、縦方向1.20倍、横方向1.25倍とし、実施例1と同様にして位相差フィルム(e2)を得た。

[0173] これらのフィルム(e1)、(e2)の波長590nmにおけるフィルム面内位相差値、厚み方向位相差値、ならびにフィルム厚み、ヘーズを合わせて表1に示す。

[0174] また、これらのフィルム(e1)、(e2)のフィルム 1m^2 辺りに換算したときの輝点はそれぞれ15、17であった。

[0175] また、耐久試験後の位相差値をそれぞれ表1に合わせて示す。

[0176] [比較例1]

粒子分散液(1)を使用しない以外は実施例1と同様にして光学用フィルム(c1)を得た。このフィルムの全光線透過率はいずれも90%以上であった。また、この光学用フィルム(c1)の光弾性定数(C_p)を調べたところ、 $C_p = 5(\times 10^{-12} \text{Pa}^{-1})$ であった。

[0177] また、光学用フィルム(c1)の延伸倍率を縦方向1.15倍、横方向1.20倍とし、実施例1と同様にして位相差フィルム(c2)を得た。

[0178] さらに、光学用フィルム(c1)の延伸倍率を、縦方向1.20倍、横方向1.25倍に変えたほかは上述のようにして位相差フィルム(c3)を得た。

[0179] これらのフィルム(c1)、(c2)および(c3)の波長590nmにおけるフィルム面内位相差値、厚み方向位相差値、ならびにフィルム厚み、ヘーズを合わせて表1に示す。

[0180] また、これらのフィルム(c1)、(c2)および(c3)のフィルム 1m^2 辺りに換算したときの輝点はいずれも0であった。

また、耐久試験後の位相差値をそれぞれ表1に合わせて示す。

[0181] [比較例2]

粒子分散液(1)の代わりに、粒子分散液(3)を用いた以外は実施例1と同様にして光学用フィルム(d1)を得た。このフィルムの全光線透過率は何れも90%以上であった。この光学用フィルム(d1)の光弾性定数(C_p)を調べたところ、 $C_p = 5(\times 10^{-12} \text{Pa}^{-1})$ であった。

[0182] また、光学用フィルム(d1)の延伸倍率を、縦方向1.20倍、横方向1.25倍とし、実施例1と同様にして位相差フィルム(d2)を得た。

[0183] これらのフィルム(d1)、(d2)の波長590nmにおけるフィルム面内位相差値、厚み方向位相差値、ならびにフィルム厚み、ヘーズを合わせて表1に示す。

[0184] また、これらのフィルム(d1)、(d2)のフィルム 1m^2 辺りに換算したときの輝点はいずれも0であった。

[0185] また、耐久試験後の位相差値をそれぞれ表1に合わせて示す。

[0186] [比較例3]

樹脂(a-1)の代わりに、出光石油化学(株)製のポリカーボネートA2700($T_g = 150^\circ\text{C}$)を用い、トルエンの代わりに塩化メチレンを用い、粒子分散液(1)を用いなかった以外は、実施例1と同様にして、ポリカーボネート製の光学用フィルム(f1)を得た。

このフィルムの全光線透過率は何れも90%以上であった。得られたポリカーボネートフィルムの特性値を表1に示した。この光学用フィルム(f1)の光弾性定数(C_p)を調べたところ、 $C_p = 150 (\times 10^{-12} \text{Pa}^{-1})$ であった。

[0187] この光学用フィルム(f1)を原反フィルムとし、延伸温度を160°C ($T_g + 10^\circ\text{C}$)、延伸倍率を縦方向1.1倍、横方向1.15倍に変えた以外は実施例1と同様にして位相差フィルム(f2)を得た。この位相差フィルム(f2)の波長590nmにおけるフィルム面内位相差値、厚み方向位相差値、ならびにフィルム厚み、ヘーズを合わせて表1に示す。

[0188] また、これらのフィルム(f1)、(f2)のフィルム1m²辺りに換算したときの輝点の数はいずれも0であった。

[0189] また、耐久試験後の位相差値をそれぞれ表1に合わせて示す。

[0190] [表1]

	フィルム種	樹脂 無機粒子	延伸条件	厚み (μm)	ヘーズ (%)	面内位相差値 (nm)		厚み方向位相差値 (nm)	
						耐久前	耐久後	耐久前	耐久後
実施例 1	光学用フィルム a 1	環状ポリオレフィン系樹脂 針状酸化チタン粒子		100	0.8	2	2	40	40
	延伸フィルム a 2		縦 1.15 倍 横 1.20 倍	68	0.9	60	60	250	250
	延伸フィルム a 3		縦 1.20 倍 横 1.25 倍	60	0.9	65	65	320	320
実施例 2	光学用フィルム b 1	環状ポリオレフィン系樹脂 針状酸化スズ粒子		100	1.2	2	2	38	38
	延伸フィルム b 2		縦 1.20 倍 横 1.25 倍	68	1.3	62	62	260	260
実施例 3	光学用フィルム e 1	環状ポリオレフィン系樹脂 チタン酸カリウム粒子		100	10.3	2	2	38	38
	延伸フィルム e 2		縦 1.20 倍 横 1.25 倍	60	12.6	55	55	180	180
比較例 1	光学用フィルム c 1	環状ポリオレフィン系樹脂 無機粒子なし		100	0.6	1	1	35	35
	延伸フィルム c 2		縦 1.15 倍 横 1.20 倍	68	0.7	40	40	80	80
	延伸フィルム c 3		縦 1.20 倍 横 1.25 倍	60	0.7	40	40	120	120
比較例 2	光学用フィルム d 1	環状ポリオレフィン系樹脂 球状酸化チタン粒子		100	1.0	1	1	35	35
	延伸フィルム d 2		縦 1.20 倍 横 1.25 倍	60	1.2	40	40	120	120
比較例 3	光学用フィルム f 1	ポリカーボネート 無機粒子なし		100	0.7	3	2	55	58
	延伸フィルム f 2		縦 1.1 倍 横 1.15 倍	85	0.8	60	40	250	220

実施例 4

[0191] (1) 水系粘着剤の調製

反応容器に蒸留水250部を仕込み、これにアクリル酸ブチル90部と、2-ヒドロキシエチルメタクリレート8部と、ジビニルベンゼン2部と、オレイン酸カリウム0.1部とを添加し、これをテフロン(登録商標)製の攪拌羽根により攪拌して分散処理した。反応容器内を窒素置換した後、この系を50℃まで昇温し、過硫酸カリウムを0.2部を添加して重合を開始した。2時間経過後、過硫酸カリウム0.1部を更に添加し、この系を80℃まで昇温し、1時間にわたり重合反応を継続させて重合体分散液を得た。次いでエバポレータを用いて、固形分濃度が70%になるまでこの重合体分散液を濃縮することにより、アクリル酸エステル系重合体の水系分散体からなる水系粘着剤(極性基を有する粘着剤)を得た。前記アクリル酸エステル系重合体について、GPC法(溶媒:テトラヒドロフラン)によりポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)および重量平均分子量(Mw)を測定したところ、Mnは69000、Mwは135000であった。また、上記水系粘着剤の30℃のクロロホルム中で固有粘度(η_{inh})を測定したところ1.2dl/gであった。

(2) 偏光版の作製

ポリビニルアルコール(以下、「PVA」と略す)を、ヨウ素濃度0.03重量%、ヨウ化カリウム濃度0.5重量%の30℃水溶液の染色浴にて延伸倍率3倍で前延伸を実施後、ほう酸濃度5重量%とヨウ化カリウム濃度8重量%の水溶液の55℃の架橋浴中でさらに2倍で後延伸して乾燥処理し、偏光子を得た。

[0192] 次いで、上記水系接着剤を用い、偏光子の片面に光学用フィルム(a1)を、またもう一方の面に位相差フィルム(a2)をPVA系接着剤で貼り偏光板(a4)を得た。偏光板(a4)の透過率と偏光度を調べたところ、44.0%、99.9%であった。なお、本工程はクリーン度1000の環境で行うとともに貼合前には粘着ロールを用いて付着異物の除去を行った。また、各フィルムの面内位相差の光軸(遅相軸)と偏光子の光の透過軸は平行にした。

[0193] また、このフィルム(a4)のフィルム1m²辺りに換算したときの輝点の数はいずれも0であった。

[0194] また、この偏光板(a4)を用いて耐久試験を実施したところ、透過率と偏光度に変化は認められなかった。

実施例 5

[0195] (1)コーティング組成物の調製

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器内にメチルトリメトキシシラン25部、メタノール分散コロイダルシリカ(固形分濃度30%、日産化学工業(株)製、メタノールゾル)10部、及び水道水6部を混合し、70℃に加熱して2時間反応させた後、i-プロピルアルコール38部を添加してコーティング組成物を得た。

(2)偏光板の作製

実施例3で得た偏光板(a4)の片面上に、 10^{-4} Torrの真空下で、80nmの膜厚でSiNxを蒸着させ、更に、順にTbFeCoを20nmの膜厚で、SiNxを30nmの膜厚で、再外層としてAlを50nmで蒸着をそれぞれ行うことにより反射防止機能を付与させた。

[0196] さらに上記反射防止層の上に、上記コーティング組成物をエアースプレーガンを用いて乾燥塗膜で5 μ mとなるように塗布し、140℃で60分間加熱して硬化塗膜を形成して偏光板(a5)を得た。当該偏光板(a5)の透過率と偏光度を調べたところ、44.0%、99.9%であった。尚、本工程はクリーン度1000の環境で行うとともに貼合前には粘着ロールを用いて付着異物の除去を行った。

[0197] また、この偏光板(a5)を用いて耐久試験を実施したところ、透過率と偏光度に変化は認められなかった。

[0198] 〔比較例4〕

光学用フィルム(a1)の代わりに、光学用フィルム(f1)を用い、位相差フィルム(a2)の代わりに位相差フィルム(f2)を用いたこと以外は実施例4と同様にして偏光板(f3)を得た。この偏光板(f3)の透過率と偏光度を調べたところ、41.0%、99.9%であった。

[0199] また、この偏光板(f3)を用いて耐久試験を実施したところ、透過率と偏光度はそれぞれ38.0%、72.0%であった。

産業上の利用可能性

[0200] 本発明に係る位相差フィルムや偏光板は、優れた位相差の性能と透明性を有して

おり、長期に渡って安定した特性を得ることができることから、様々な光学部品に使用することができる。例えば、携帯電話、デジタル情報端末、ポケットベル、ナビゲーション、車載用液晶ディスプレイ、液晶モニター、調光パネル、OA機器用ディスプレイ、AV機器用ディスプレイなどの各種液晶表示素子、エレクトロルミネッセンス表示素子またはタッチパネルなどに使用することができる。また、CD、CD-R、MD、MO、DVD等の光ディスクの記録・再生装置に使用される波長板としても有用である。

請求の範囲

- [1] (A)環状オレフィン系樹脂と、
(B)長径と短径を有する形状異方性を示し、長径方向の屈折率が長径方向と直交する方向の平均屈折率よりも大きく、複屈折性を有する無機粒子とを、含有する位相差フィルムであって、
無機粒子(B)が配向されて、フィルム平面方向とフィルム厚さ方向との間に屈折率の差を有することを特徴とする位相差フィルム。
- [2] フィルム面内の位相差(R0)が10ー1000nmであることを特徴とする請求項1に記載の位相差フィルム。
- [3] フィルム厚さ方向の位相差(Rth)が10ー1000nmであることを特徴とする請求項1に記載の位相差フィルム。
- [4] 無機粒子(B)が、結晶性を有し、平均長径が $2\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の位相差フィルム。
- [5] 無機粒子(B)が、結晶性を有し、長径(L)と短径(D)との比(L/D)が2以上であり、該無機粒子(B)の長径方向が膜平面に実質的に平行に配置されることを特徴とする請求項1に記載の位相差フィルム。
- [6] 延伸加工により製造することを特徴とする請求項1に記載の位相差フィルム。
- [7] 請求項1に記載の位相差フィルムと透明導電性膜とからなる位相差フィルム。
- [8] 保護フィルム(a)と偏光膜(b)と保護フィルム(c)とをこの順で積層して得られる偏光板であって、前記保護フィルム(a)および／または(c)が請求項1に記載の位相差フィルムであることを特徴とする偏光板。
- [9] 請求項1に記載の位相差フィルムを有することを特徴とする液晶表示素子。
- [10] 請求項8に記載の偏光板を有することを特徴とする液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000254

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ G02B5/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ G02B5/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-090914 A (Teijin Ltd.), 28 March, 2003 (28.03.03), Full text (Family: none)	1-10
Y	JP 2001-208901 A (JSR Corp.), 03 August, 2001 (03.08.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-10
Y	JP 2003-139951 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 May, 2003 (14.05.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
04 February, 2005 (04.02.05)

Date of mailing of the international search report
01 March, 2005 (01.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000254

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-236968 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 26 August, 2003 (26.08.03), Full text; Fig. 1 (Family: none)	7-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B 5/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B 5/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2003-090914 A (帝人株式会社) 2003. 03. 28 全文 (ファミリーなし)	1-10
Y	J P 2001-208901 A (ジェイエスアール株式会社) 2001. 08. 03 全文全図 (ファミリーなし)	1-10
Y	J P 2003-139951 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 05. 14	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 02. 2005

国際調査報告の発送日

01. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉 野 公 夫

2 V

8106

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	全文全図 (ファミリーなし) JP 2003-236968 A (日本ゼオン株式会社) 2003.08.26 全文、図1 (ファミリーなし)	7-10